

PURIFICATION OF PHOSPHORIC ACID SOLUTION

Patent Number: JP6048712
Publication date: 1994-02-22
Inventor(s): SHINOZAKI TAKEKI
Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☒ JP6048712
Application Number: JP19920205087 19920731
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B25/238 ; B01J20/20
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To remove arsenic in phosphoric acid liquid to 0.01ppm.
CONSTITUTION: In the method for removing arsenic in the phosphoric acid liquid as a sulfide by reacting the arsenic in the phosphoric acid liquid with hydrogen sulfide gas, the hydrogen sulfide gas in a weight of 30-150 times that of the arsenic in the phosphoric acid liquid is preliminarily dispersed in the phosphoric acid liquid at 30-80 deg.C to react the arsenic with the hydrogen sulfide gas, followed by adsorption-removing the produced sulfide compound in an active carbon tower filled with coal active carbon.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06048712 A**

(43) Date of publication of application: 22 . 02 . 94

(51) Int. Cl.

C01B 25/238
B01J 20/20

(21) Application number: **04205087**

(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(22) Date of filing: 31 . 07 . 92

(72) Inventor: **SHINOZAKI TAKEKI**

(54) **PURIFICATION OF PHOSPHORIC ACID SOLUTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To remove arsenic in phosphoric acid liquid to 0.01ppm.

CONSTITUTION: In the method for removing arsenic in the phosphoric acid liquid as a sulfide by reacting the arsenic in the phosphoric acid liquid with hydrogen

sulfide gas, the hydrogen sulfide gas in a weight of 30-150 times that of the arsenic in the phosphoric acid liquid is preliminarily dispersed in the phosphoric acid liquid at 30-80°C to react the arsenic with the hydrogen sulfide gas, followed by adsorption-removing the produced sulfide compound in an active carbon tower filled with coal active carbon.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

H₂S

X

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-48712

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 25/238

B 0 1 J 20/20

識別記号

Z

庁内整理番号

B 7202-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-205087

(22)出願日 平成4年(1992)7月31日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 篠崎 武樹

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

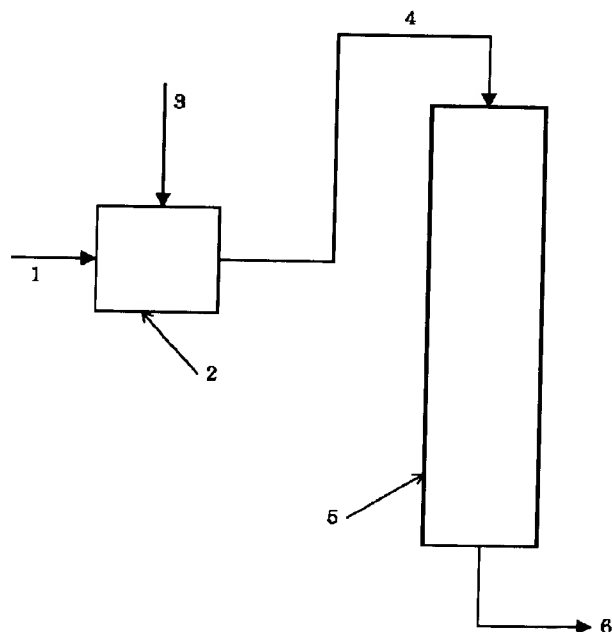
井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 磷酸液の精製法

(57)【要約】

【構成】 磷酸液中の砒素を硫化水素ガスと反応させて、該磷酸液中の砒素を硫化物として除去する方法において、温度が30～80℃の磷酸液中へ、磷酸液中の砒素分に対して重量比にて30倍～150倍の硫化水素ガスを予め分散し、反応せしめた後、石炭系活性炭を充填した活性炭塔にて、反応生成物である硫化物分を吸着除去する。

【効果】 磷酸液中の砒素を0.01ppmまで除去することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 磷酸液中の砒素を硫化水素ガスと反応させて、該磷酸液中の砒素を硫化物として除去する方法において、温度が30～80℃の磷酸液中へ、該磷酸液中の砒素分に対して重量比にて30倍～150倍の硫化水素ガスを予め分散し、反応せしめた後、石炭系活性炭を充填した活性炭塔にて、反応生成物である硫化物分を吸着除去することを特徴とする磷酸液の精製法。

【請求項2】 該活性炭が粒状炭である請求項1記載の磷酸液の精製法。

【請求項3】 該磷酸液の濃度が P_2O_5 濃度として35～56重量%である請求項1記載の磷酸液の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磷酸液の精製法に関するものであり、更に詳しくは磷酸液中に含まれる微量の砒素分を除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】磷酸液には乾式磷酸液と湿式磷酸液とがあるが、いずれの場合も表面処理剤として使用する際の公害問題、食品や医薬用として使用する際の有害性、電子材料として用いる際に高純度品が要求されることなどから、近年、砒素除去の要求が益々高まっており最近では磷酸液中の砒素含有量は0.05重量ppm（以後ppmは全て重量ppmを表わす）以下、将来は更に低含有量のものを要求される情勢である。磷酸液中の砒素分の除去には通常、硫化水素または硫化ソーダ、硫化カリ、硫化アンモニウム、水酸化ソーダ、水酸化アンモニウムなどの、酸性条件下で硫化水素ガスを発生する化合物（本発明においてはこれらを可溶性硫化物と呼ぶ）と反応させ砒素硫化物として沈澱除去する方法が一般的に用いられている。然しこの方法では生成する砒素硫化物の沈澱が膠質性になりやすく、粘度の高い高濃度磷酸液からの分離には困難があり、上記砒素含有量の厳しい規格に対応し得る迄、満足に除去しえない状況であった。

【0003】特にこの現象は磷酸液中の砒素含有量が低くなるに従って著しく、砒素含有量が数ppm以下の磷酸液を対象とした時顕著に現れ、砒素除去が極めて困難であった。

【0004】砒素の除去率の向上及び生成する砒素硫化物沈澱の濾過性改良を図るため、数多くの研究がなされており、例えば活性炭の存在下に可溶性硫化物を添加する方法（特公昭49-37030号公報）や、湿式磷酸にあっては更にカリウム化合物をも加えて含有する磷酸根と砒素を同時に除去する方法（特開昭49-129696号公報）などが開示されている。

【0005】従来、砒素除去の為に活性炭を存在させる方法は、粒状炭ではさほど効果はないが粉状炭では特に有機物を含む磷酸液、例えば湿式法による磷酸液におい

て相当効果はあるものの砒素含有量を、例えば0.1重量ppm以下迄低下させるためには大量の活性炭を必要であった。そして更に有機物を含有する磷酸液（例えば湿式法による磷酸液）の場合には、有機物分の除去が律則となり、砒素分の除去は困難であった。このため活性炭をかなり多量に添加する必要があり、その結果、活性炭中の不純物分の溶出や濾別分離を行った際の活性炭の漏れなど操作上の種々の問題を伴っていた。

【0006】本出願人等は先に、湿式磷酸液、抽出磷酸液（湿式磷酸液を有機溶媒で抽出精製して得た磷酸を言う）、乾式磷酸液などの種々の磷酸液を対象としてその中に含まれる砒素の除去について検討を重ねた結果、公知の砒素除去の方法、即ち単に硫化水素または可溶性硫化物を添加して除去する方法では、（1）磷酸液中の砒素は0.05ppm以下迄除去することは非常に困難である。（2）更には、脱砒素前の磷酸液中の砒素含有量が低い場合、特に砒素含有量が、2.0ppm程度以下ではこの傾向が顕著で、脱砒素後の磷酸液中の砒素を0.1ppm以下迄除去することは極めてむづかしい。又、砒素除去に際し硫化水素または可溶性砒素化合物と共に活性炭を添加する方法では、（3）砒素除去、特に有機物を含有する、例えば湿式磷酸液や抽出磷酸液の砒素除去には、ある程度の効果はあるものの砒素除去率は上記（1）項及び（2）項と同様な傾向を示す。

【0007】この砒素除去率の傾向は更に詳しくは、硫化水素または可溶性硫化物を添加する従来の方法では、通常得られる砒素含有量が10～20ppmの磷酸液の場合、湿式磷酸では0.05～0.10ppm迄、乾式又は抽出磷酸では0.02～0.06ppm迄、即ち少なくとも0.1ppm以下には低下出来るのに対し砒素含有量が例えば1ppmの磷酸液の場合は乾式、湿式、抽出の何れの磷酸においてもせいぜい0.7～0.9ppm程度迄しか低下出来ず脱砒素率が非常に悪い。砒素除去率を上げる為に粉状活性炭を併用しても0.1ppm程度までしか除去しえない。（しかもこの方法においては活性炭をかなり多量に添加するので、これによって活性炭中の不純物の溶出や濾過分離の際の活性炭の漏れなど多くの操作上の問題が派生する。）即ち、公知の脱砒素方法では何れの方法も磷酸液中の砒素含有量を0.01ppm迄低下させることは不可能であり、特に砒素含有量が数ppm以下の磷酸液においては、脱砒素率が非常に悪いというのが技術の水準であった。

【0008】本出願人等は、先にこの問題を解決する方法を種々模索する中で、磷酸液の砒素含有量によって砒素除去率が異なる点に着目し、磷酸液に、粉状の無機砒素化合物を添加した後、砒素除去を行う方法を試みた。処、砒素含有量の低い場合は公知の方法では何れも脱砒素後の砒素含有量を0.01ppm以下迄除去しえなかったにもかかわらず、無機砒素化合物を微量添加することにより何れの磷酸についても砒素含有量を0.01p

p m以下になしうると言う結果を得、提案した（特公昭58-46445号公報）。

【0009】しかし、この方法は、砒素の除去については有用であるものの、新たに無機の砒素化合物を添加する必要があることや、処理せしめた砒素分を含む硫化物の処理等、解決すべき問題点があり、更なる改善が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、硫化水素ガスと砒素との反応、及び活性炭による吸着除去につき、再度、種々研究を重ねた結果、磷酸液に硫化水素ガスを添加し、反応せしめた後、活性炭にて、反応生成物を吸着除去する方法を見だし、本発明の完成に至ったものである。

【0011】即ち、本発明は磷酸液中の砒素を硫化水素ガスと反応させて、該磷酸液中の砒素を硫化物として除去する方法において、温度が30～80℃の磷酸液中へ、該磷酸液中の砒素分に対して重量比にて30倍～150倍の硫化水素ガスを予め分散し、反応せしめた後、石炭系活性炭を充填した活性炭塔にて、反応生成物である硫化物分を吸着除去することを特徴とする磷酸液の精製法である。更には、用いる活性炭が、粒状炭である、また、処理しようとする磷酸液の濃度が P_2O_5 濃度として35～56重量%（以下%は全て重量%を表す）である前記磷酸液の精製法である。

【0012】本発明を更に詳細に説明する。砒素の除去を行う際、酸性条件下にて、硫化水素を生成する化合物は前述の如く数多くの化合物があるが、処理しようとする磷酸液への影響を考慮した場合、カチオンの影響のない硫化水素ガスが好適である。

【0013】該硫化水素ガスの添加量としては、磷酸中の砒素分に対し重量比にて30倍～150倍（ $As:H_2S=1:30\sim150$ ）、好ましくは、50倍～120倍、更に好ましくは、60倍～100倍である。硫化水素ガスの添加量が30倍以下であれば、本発明者等の研究によれば、脱砒素の低下を招き、処理後の磷酸液中の砒素濃度が0.01ppm以下をクリアすることが出来ない。また150倍以上であれば脱砒素の効果は問題のないものの、活性炭に硫化水素ガスが吸着されるため、活性炭の寿命の低下を招くと共に、硫化水素ガスによる用いる金属材料の腐食の問題もあり、好ましくない。

【0014】この様に、磷酸中の砒素分の除去については、硫化物としての理論値に対して大過剰量の硫化水素ガスを添加せしめることで、本発明の効果を達することが出来るものである。

【0015】本発明の方法が有効な磷酸液は乾式、湿式、抽出の何れの磷酸液でも良い。本発明での磷酸液の濃度としては、 P_2O_5 濃度として35～56%、好ましくは、40～50%である。 P_2O_5 濃度35%以下

では、処理しようとする磷酸液の容量が多くなり、工業的に好適でなく、また本発明者等の研究によれば、脱砒素の効果も充分発揮出来ない。逆に、 P_2O_5 濃度56%以上であれば、磷酸液の粘度の上昇があるため、活性炭への吸着能の低下がみられ、好適でない。

【0016】処理しようとする磷酸液中の砒素の含有量としては、数ppm程度が好適である。それ以上の場合においても、本発明の効果は充分実証可能であるが、経済的には、従来の方にて、予め数ppm程度迄脱砒素を行った後、本発明の方法を用いることが、有用で効率ある。

【0017】また、反応温度（磷酸液温度）としては、30～80℃、好ましくは40～60℃である。温度30℃以下では硫化水素ガスと砒素との反応が不十分で、更に磷酸液の粘度が上昇するためか、活性炭への吸着能の低下がみられる。80℃以上の場合には、硫化水素ガスによる装置への腐食の問題があり、用いる材質をより高級なものにする必要があるとともに、温度を維持するためエネルギーが必要となり、経済的でない。

【0018】活性炭としては、粒状、粉状活性炭いずれでも本発明の効果の面においては問題はないものの、再生が容易に可能なこと、塔に充填し処理しようとする液を通過せしめることで、その効果が得られることから、粒状活性炭が好適である。活性炭の種類としては、その原料ソースから、石炭系、椰子殻系、ピッチ系、木炭系があるが、脱砒素の効果から判断すれば石炭系が好適である。

【0019】本発明の方法は回分方法及び連続法のいずれの方式でも実施することができるが、連続法の方が通常は操作が容易である。

【0020】以下、本発明の好適な一実施例を、添付せる図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明の実施の好適な一態様を示すフローシートである。

【0021】磷酸液1は、ミキサー2にて所定量の硫化水素ガス3を添加し、該磷酸液中に均一に硫化水素ガス3を分散せしめる。ミキサー2は、硫化水素ガスを磷酸液中に極短時間に、均一に分散せしめる形式のものが好ましく、例えばラインミキサー等が好適である。

【0022】硫化水素ガスと磷酸液の接触時間、即ち反応時間は特に限定するものではなく充分均一に、気液が接触する条件であれば、極めて短時間でよく、例えば秒単位でも特に問題はない。

【0023】次に、硫化水素ガスを添加し処理せしめた磷酸液4は、石炭系でかつ粒状活性炭を充填した活性炭塔5に導き、硫化物を吸着除去せしめた脱砒素磷酸液6を得る。

【0024】活性炭塔5における、粒状炭の粒径としては、塔の圧力損失及び吸着効率を鑑みて、0.4～2.0mm程度（平均粒径0.9～1.1mm程度）のものが好適であり、磷酸液の通液速度としては、処理しよう

とする磷酸液の砒素を除く不純物分の含有量を考慮する必要があるが、0.5～2.0m/h程度にて通液すると良い。尚、用いる活性炭の物性としては、一般に市販されている液相用活性炭で充分であり、BET法による比表面積900～1300m²/g、ヨウ素吸着量900～1100mg/g、細孔容積0.9～1.0cc/g程度の物性のものであれば、特に限定はない。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって、本発明の効果を具体的に説明する。

【0026】実施例1

表1に示す組成の乾式磷酸液を用いて、図1のフローに従って、連続的に試験を実施した。尚試験時間は150時間行った。

【0027】

【表1】

P ₂ O ₅	42～43%
As	2.0～2.5ppm

【0028】ラインミキサーを用いて、温度50～53℃の磷酸液3.5t/hに硫化水素ガスを440g/h添加し、次いで石炭系の粒状活性炭（東洋カルゴン社製、商品名F-400）15m³を充填した活性炭塔（塔径2.0m）を通過せしめた後、磷酸液中の砒素を10時間毎に分析したところ、砒素濃度は全て0.01ppm以下であった。

【0029】比較例1

硫化水素ガスを添加しない以外は実施例1と全く同様の操作を行った結果、磷酸液中の砒素濃度は10時間毎の測定において、0.10～0.15ppmであった。

【0030】比較例2

実施例1と同様な方法で硫化砒素ガスを40g/h添加し、同様の試験を行った。磷酸液中の砒素濃度は10時間毎の測定において0.10～0.13ppmであった。

【0031】実施例2

表2に示す湿式法にて得られた磷酸液を、用いて実施例1と同様連続試験を実施した。連続試験時間は120時間実施した。

【0032】

【表2】

P ₂ O ₅	50～53%
有機物 (as C)	60～80ppm
As	0.05～0.10ppm

10

*【0033】ラインミキサーを用いて、温度40～45℃の磷酸液5.0t/hに硫化水素ガスを25g/h添加し、次いで石炭系の粒状活性炭（東洋カルゴン社製、商品名F-400）15m³を充填した、活性炭塔（塔径2.0m）を通過せしめた後、磷酸液中の砒素を10時間毎に分析したところ、砒素濃度は全て0.01ppm以下であった。

【0034】比較例3

磷酸液の温度を20～25℃、それ以外は実施例2と全く同様の操作を行った結果、磷酸液中の砒素濃度は10時間毎の測定において、0.04～0.07ppmであった。

【0035】比較例4

粒状活性炭を椰子殻炭（三協産業社製ダイヤソーブW）に入れ替えた以外は全く実施例2と同様の試験を行ったところ、磷酸液中の砒素濃度は10時間毎の測定において、0.05～0.08ppmであった。

【0036】

【発明の効果】本発明は、従来使用しなければならなかった新たな無機砒素化合物を添加せずに、0.01ppm以下まで砒素を除去することが可能であり、工業上極めて有用なものである。

【0037】本発明の磷酸液の精製方法は、前述の如く1) 予め処理しようとする磷酸液へ硫化水素ガスを添加し、液中に分散せしめる気液接触工程、及び

2) 活性炭を充填せしめた活性炭塔からなる吸着工程で充分であり、極めて簡単な方法及び設備にて除去出来ることも本発明の特徴である。またこの活性炭塔5は、その他、例えば有機物の除去や製品の脱色あるいは、その他重金属や金属分の除去等も、同時に実施することが出来、既存の設備をもちいて、活性炭銘柄の変更あるいは、混合使用等にて処理できることも、本発明の特徴の一つである。また別途新たに本発明における装置を設置する場合においても、簡単な装置を設けるだけで良く、建設コストも極めて安価に対応出来るものである。

【0038】特に砒素含有量が数ppm以下の磷酸液からの更なる脱砒素においては、本発明の方法は従来公知の方法に対して、極めて格段に優れた効果を示す点が注目すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するために適した装置の一例を示すフローシート図

【符号の説明】

- 1 磷酸液
- 2 ミキサー

- * 3 硫化水素ガス
- 4 硫化水素ガスにて処理した磷酸液
- 5 活性炭塔
- 6 脱砒素磷酸液

*

【図1】

